

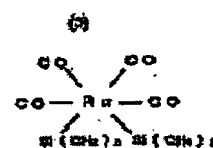
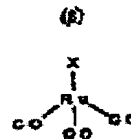
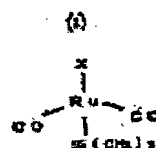
RUTHENIUM COMPOUND FOR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION AND METHOD FOR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF RUTHENIUM THIN FILM AND RUTHENIUM COMPOUND THIN FILM

Patent number: JP2002212112
Publication date: 2002-07-31
Inventor: OKAMOTO KOJI
Applicant: TANAKA PRECIOUS METAL IND
Classification:
 - International: C07C13/23; C07F7/08; C23C16/18; C23C16/40
 - european:
Application number: JP20010012943 20010122
Priority number(s): JP20010012943 20010122

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002212112

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide raw material compounds which are useful for producing ruthenium or ruthenium compound thin films by a chemical vapor deposition(CVD) method, can be decomposed only by a heating treatment in an inert gas, even when oxygen gas is not introduced into the CVD reaction system, and can prevent the doping of oxygen into a ground substrate, wherein the doping of the oxygen gas affects the characteristics of electric or electronic parts having the thin films, and from which the thin films having good properties can be produced. **SOLUTION:** The dicarbonyltrimethylsilylruthenium compound, tricarbonylruthenium compound or tetracarbonylbis(trimethylsilyl)ruthenium of the general formula 1, 2 or 3 (X is a straight chain/branched alkenyl or cycloalkenyl, straight chain/branched alkadienyl or cycloalkadienyl, cycloalkatrienyl or cycloalkatrienyl having one to four double bonds), which are used for producing ruthenium thin films or ruthenium compound thin films by the CVD method.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-212112

(P 2 0 0 2 - 2 1 2 1 1 2 A)

(43) 公開日 平成14年7月31日(2002.7.31)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C07C 13/23		C07C 13/23	4H006
C07F 7/08		C07F 7/08	Z 4H049
C23C 16/18		C23C 16/18	4K030
16/40		16/40	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願2001-12943 (P 2001-12943)

(22) 出願日 平成13年1月22日(2001.1.22)

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72) 発明者 岡本 浩治

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

(74) 代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

Fターム(参考) 4H006 AA01 AB78 AB91

4H049 VN01 VP01 VQ22 VR23 VU24

VW02

4K030 AA11 BA01 BA42 DA09 FA10

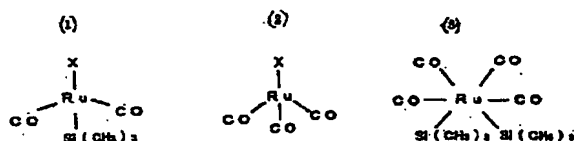
(54) 【発明の名称】 化学気相蒸着用のルテニウム化合物並びにルテニウム薄膜及びルテニウム化合物薄膜の化学気相蒸着方法。

(57) 【要約】 (修正有)

【解決課題】 化学気相蒸着 (CVD) 法によるルテニウム又はルテニウム化合物薄膜の原料について、CVD反応系への酸素ガス導入がなくとも不活性ガス中での加熱のみで分解可能であり、薄膜の電気・電子部材の特性に悪影響を及ぼす下地基板への酸素のドーピングを防止し、良好な性状の薄膜を製造可能な原料化合物を提供する。

【解決手段】 CVD法ルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄膜製造用のルテニウム化合物であって、一般式1～3のジカルボニルトリメチルシリルルテニウム化合物、トリカルボニルルテニウム化合物又はテトラカルボニルビス (トリメチルシリル) ルテニウム化合物。

カジエニル基又はシクロアルカジエニル基、シクロアルカトリエニル基又はシクロアルカテトラエニル基を示す。)



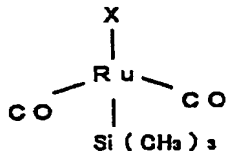
(Xは1～4個の2重結合を有する直鎖/分枝状のアルケニル基又はシクロアルケニル基、直鎖/分枝状のアル

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学気相蒸着法によりルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄膜を製造するためのルテニウム化合物であって、

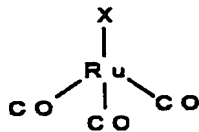
下記の化1～化3の一般構造式で示される、ジカルボニルトリメチルシリルルテニウム化合物、トリカルボニルルテニウム化合物、テトラカルボニルビス(トリメチルシリル)ルテニウム化合物のいずれかよりなる化学気相蒸着用のルテニウム化合物

【化1】



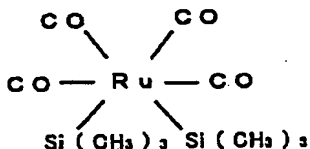
(式中、置換基であるXは1～4個の2重結合を有する、直鎖状、分枝状のアルケニル基又はシクロアルケニル基、若しくは、直鎖状、分枝状のアルカジエニル基又はシクロアルカジエニル基、若しくは、シクロアルカトリエニル基、若しくは、シクロアルカテトラエニル基、のいずれかを示す。)

【化2】



(式中のXの意義は上記と同様である。)

【化3】



【請求項2】 請求項1記載のルテニウム化合物を気化して基板上に輸送し、該ルテニウム化合物を加熱分解するルテニウム薄膜及びルテニウム化合物薄膜の化学気相蒸着方法。

【請求項3】 気化したルテニウム化合物を100℃～800℃に加熱して分解する請求項2記載のルテニウム及びルテニウム化合物薄膜の化学気相蒸着方法。

【請求項4】 不活性ガス中で気化したルテニウム化合物を分解させる請求項2又は請求項3記載のルテニウム薄膜及びルテニウム化合物薄膜の化学気相蒸着方法。

【請求項5】 生成した薄膜を更に100℃～800℃で熱処理する請求項2～請求項4記載のルテニウム薄膜及びルテニウム化合物薄膜の化学気相蒸着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、化学気相蒸着法によりルテニウム薄膜及びルテニウム化合物薄膜を製造するための有機ルテニウム化合物に関する。また、この

有機ルテニウム化合物を用いたルテニウム薄膜及びルテニウム化合物薄膜の化学気相蒸着法に関する。

【0002】

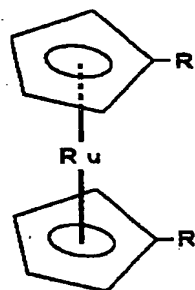
【従来の技術】 近年、電気・電子部材の薄膜電極材料として貴金属薄膜又は貴金属酸化物薄膜が用いられるようになっている。特に、ルテニウム及びルテニウム化合物は、薄膜電極としたときに優れた電極特性を有することから、今後の薄膜電極の中心材料になるものと注目されている。

10 【0003】 ルテニウム薄膜及びルテニウム化合物薄膜の製造方法としては、一般に化学気相蒸着法 (Chemical Vapor Deposition法:以下CVD法という。) が用いられている。CVD法によれば、均一な薄膜を製造し易い上に、ステップカバレージ (段差被覆能) に優れているからである。そして、CVD法は、近年の回路、電子部材に対するより一層の高密度化に対応できる、今後の薄膜電極製造プロセスの主流になるものと考えられている。

20 【0004】 このCVD法で用いられる原料物質としては、金属化合物の中でも融点が低く取り扱い性が容易である有機金属化合物が用いられている。そして、ルテニウム又はルテニウム化合物薄膜を析出させるための有機金属化合物としては、従来、化4の一般構造式で表されるルテノセン (ビス (シクロペンタジエニル) ルテニウム) 又はその誘導体 (以下、ルテノセン等という。) が用いられている。これらのルテノセン等は、1のルテニウムが2つのシクロペンタジエン又はシクロペンタジエンの誘導体に挟まれるサンドイッチ構造を有する。このルテノセンは安定性が高く、毒性もないことからCVD原料としての適性を有するものと考えられている。

【0005】

【化4】



(式中、置換基であるR、R'は、いずれもが水素原子であるか、又は、少なくともいずれかが炭化水素基、アミノ基、カルボキシル基、エーテル基である。)

【0006】 ところで、CVD法による薄膜形成工程では、気化した原料物質を基板上に輸送するため、アルゴン等の不活性ガスをキャリアガスとして、原料蒸気に混合して反応器内に導入している。そして、ルテノセン等を原料としたCVD法の場合には、更に酸素ガスを反応ガスとしてキャリアガスに混合して反応器内に導入している。これは、ルテノセン等による薄膜形成機構がその

分解反応によるものである一方で、基板の加熱のみではルテノセン等を分解させることができないことによるものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このように酸素を反応ガスとして成膜を行った場合、未反応の酸素が下地基板中にドーブされ、基板の特性が変化し電気・電子部材に対して悪影響を及ぼすことがある。この現象によりドーブされる酸素原子はごく微量ではあるが、今後その特性がより厳密に管理される半導体素子については無視できないものである。

【0008】一方、このような基板への酸素のドーピングを回避する為、水素のような他の反応ガスを使用することも考えられるが、ルテノセン等は基本的に安定な化合物であり、水素ではルテノセン等の分解反応を生じさせることができない。従って、かかる酸素のドーピング現象を回避する為には、ルテノセン等に替えて新たな有機化合物を適用することが望ましいと考えられる。

【0009】本発明は、以上のような背景の下になされたものであり、従来のルテノセン等に代替可能であり、酸素ガスを併用することなく分解可能であり、且つ、良好な性状のルテニウム又はルテニウム化合物薄膜を製造可能な原料化合物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく、まずルテノセン等有する安定性の要因を検討した。その結果、その理由として、ルテノセン等はルテニウム原子と2つのシクロペンタジエン（又はその誘導体）との結合において2つのRu-C結合を有し、このRu-C結合の結合力が強い点にあるとの考えに至った。そこで、酸素ガスを併用することなく容易に分解可能なルテニウム化合物としては、まず、ルテノセン等より安定性が低い化合物が適当であるとした。

【0011】一方、如何に安定性の高い化合物がCVD原料として不適当であるからといって、逆に単に安定性の低い化合物を適用することも好ましいとはいえない。何故ならば、CVD原料は気化された後ある程度の時間的間隔をもって基板表面に輸送されるものであるが、単に安定性の低い原料はこの輸送過程で分解してしまうため基板表面での成膜効率が低下することとなるからである。即ち、CVD原料には、基板上での加熱雰囲気では分解しても、原料槽から基板までの輸送過程においては分解しないという適度の安定性を有することが求められるのである。

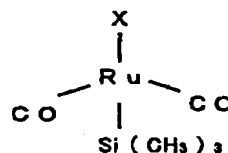
【0012】そして、本発明者らは、かかる観点からCVD原料として適当な安定性を有する化合物について、鋭意検討を行った結果、金属カルボニル化合物（ルテニウムカルボニル）は、そのRu-CO結合の結合力が比較的弱いことから、酸素ガスのような反応ガスを混合しなくとも加熱のみで分解可能であることに着目した。そ

して更に、単なるルテニウムカルボニルでは安定性が低すぎるとして、これに適当な官能基を導入することで、CVD原料として適当な範囲の安定性を有する化合物となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0013】即ち、本願請求項1記載の発明は、化学気相蒸着法によりルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄膜を製造するためのルテニウム化合物であって、下記の化5～化7のいずれかで示される、ジカルボニルトリメチルシリルルテニウム化合物、トリカルボニルルテニウム化合物、テトラカルボニルビス（トリメチルシリル）ルテニウム化合物のいずれかよりなる化学気相蒸着用のルテニウム化合物である。

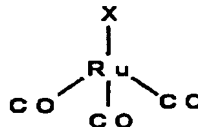
【0014】

【化5】



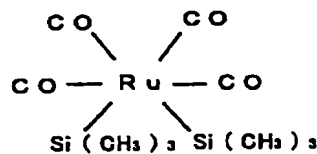
【0015】

【化6】



【0016】

【化7】



【0017】ここで、化5及び化6のルテニウムカルボニル化合物に導入される官能基としては、1～4個の2重結合を有する、直鎖状、分枝状のアルケニル基又はシクロアルケニル基、若しくは、直鎖状、分枝状のアルカジエニル基又はシクロアルカジエニル基、若しくは、シクロアルカトリエニル基、若しくは、シクロアルカテトラエニル基、のいずれかである。これは本発明者の検討の結果、かかる1～4の二重結合を含む鎖状又は環状の炭化水素基が化学気相蒸着用の原料物質として適当な安定性を有するとの知見が得られたことによるものである。

【0018】これらの官能基について更に説明すると、アルケニル基としては、炭素数2～8の直鎖状又は分枝状のアルケニル基が好ましく、より好ましくは炭素数2～6低級アルケニル基が好ましい。また、シクロアルケニル基としては、炭素数4～8のシクロアルケニル基が好ましく、より好ましくは炭素数5～6のシクロアルケニル基が好ましい。具体的には、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基が挙げられる。

【0019】そして、直鎖状又は分枝状のアルカジエニル基としては、炭素数4～6の直鎖状又は分枝状のアルカジエニル基が好ましく、例えば、1, 3-ブタジエニル基、2, 4-ブタジエニル基、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエニル基などが挙げられる。更に、シクロアルカジエニル基としては、炭素数4～8シクロアルカジエニル基が好ましく、より好ましくは炭素数5～6のシクロアルカジエニル基が好ましい。具体的には、1, 3-シクロヘキサジエニル基、1, 3-シクロヘプタジエニル基、1, 3-シクロペンタジエニル基、1, 5-シクロオクタジエニル基、ビシクロオクタジエニル基が挙げられる。

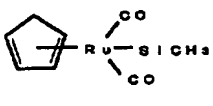
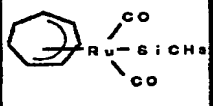

【0020】シクロアルカトリエニル基としては、炭素ジカルボニルトリメチルシリルルテニウム化合物

数6～8シクロアルカトリエニル基が好ましく、より好ましくは炭素数6～7のシクロアルカトリエニル基が好ましい。具体的には、1, 3, 5-シクロヘプタトリエニル基がある。シクロアルカテトラエニル基としては、例えば、炭素数8の1, 3, 5, 7-シクロオクタテトラエニル基がある。

【0021】以上説明した官能基を有するジカルボニルトリメチルシリルルテニウム化合物、トリカルボニルルテニウム化合物について、更に具体例を挙げると、表1及び表2のような化合物が該当する。

【0022】

【表1】

一般構造式	名称	一般構造式	名称
	Dicarbonyl- [η^5 -2,4-cyclopentadien-1-yl] (trimethylsilyl)ruthenium		Dicarbonyl- [(1,2,3,4,5- η)-2,4-cycloheptadien-1-yl] (trimethylsilyl)ruthenium
	Dicarbonyl- [(1,2,3,3a,6a- η)-1,4,5,6-tetrahydro-1-pentalenyl] (trimethylsilyl)ruthenium		

【0023】

【表2】

トリカルボニルルテニウム化合物

一般構造式	名称	一般構造式	名称
	Tricarbonyl- [(2,3,4,6-η)-Bicyclo- [3.2.1]oct-3-ene-2,6-diyl] -ruthenium		Tricarbonyl- [(1,4,5,6-η)-5-cyclooctene- 1,4-diyl] -ruthenium
	Tricarbonyl- (η ⁴ -Butadiene) -ruthenium		Tricarbonyl- [(1,2,3,4-η)-2,3- dimethyl-1,3-butadiene] -ruthenium
	Tricarbonyl- bis [(2,3-η)-2-methyl- 2-propenoate] -ruthenium		Tricarbonyl- (η ⁴ -1,3-cyclobutadiene) -ruthenium
	Tricarbonyl- [(1,2,3,4-η)-1,3- cyclopentadiene] -ruthenium		Tricarbonyl- [(1,2,3,4-η)-1,3-cyclo- hexadiene] -ruthenium
	Tricarbonyl- [(1,2,3,4-η)-1-methoxy- 1,3-cyclohexadiene] -ruthenium		Tricarbonyl- [(1,2,3,4-η)-1,3-cyclo- heptadiene] -ruthenium
	Tricarbonyl- [(1,2,5,6-η)-1,5- cyclooctadiene] -ruthenium		Tricarbonyl- [(2,3,4,5-η)-Bicyclo[4.2.0]- octa-2,4-diene] -ruthenium
	Tricarbonyl- [(1,2,3,4-η)-1,3,5-cyclo- heptatriene] -ruthenium		Tricarbonyl- [(2,3,4,5-η)-2,4,6- cycloheptatriene-1-one] -ruthenium
	Tricarbonyl- [(1,2,3,4-η)-1,3,5,7- cyclooctatetraene] -ruthenium		

【0024】本発明に係るルテニウム化合物は、いずれもCVD反応系への酸素ガスの導入がなくとも、不活性ガス中で100℃程度に加熱するだけで分解反応を生じさせることができる。従って、本発明によれば、電気・電子部材の特性に悪影響を及ぼす下地基板への酸素のドーピングの問題が生じることはない。また、この分解温度はルテノセン等の分解温度よりも低いことから、CVD工程における基板温度の低温化に寄与することができる。一方、このルテニウム化合物は、常温、不活性ガス中では安定であることから、基板への輸送過程で分解することはないので適度な安定性を有する化合物であるといえる。

【0025】更に、薄膜電極にはその純度のみならず、その表面粗さ（モルホロジー）や、比抵抗等の電気的特性が良好であることが要求される。本発明に係るルテニウム化合物により製造されるルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄膜は、そのモルホロジーも良好であり、電気的特性もルテノセン等を用いた場合と同様の特性を有することから、本発明に係るルテニウム化合物は、従来使用されているルテノセンの代替材料としての可能性を十分有するものといえる。

【0026】尚、本発明に係るルテニウム化合物の製造方法としては、化1のジカルボニルトリメチルシリルルテニウム化合物は、トリカルボニルクロロ（シクロペン

タジエニル) ルテニウム等のルテニウムカルボニルとトリメチルシランと、更に、官能基に対応する炭化水素基(アルケン、シクロアルケン、アルカジエン、シクロアルカジエン、シクロアルカトリエン、シクロアルカテトラエン)とをテトラヒドロフラン(THF)等の有機溶媒中で反応させることにより製造可能である。また、化2のトリカルボニルルテニウム化合物は、ドデカカルボニルトリルルテニウム等のルテニウムカルボニルと官能基に対応する炭化水素基とをベンゼン等の有機溶媒中で反応させることにより製造可能である。更に、化3のテトラカルボニルビス(トリメチルシリル)ルテニウム化合物については、ドデカカルボニルトリルルテニウム等のルテニウムカルボニルとジメチルアミノメチルトリメチルシリルとをトルエン等の有機溶媒中で反応させることにより製造可能である。

【0027】このように、本発明に係るルテニウム化合物は、CVD法によるルテニウム薄膜の原料として好適な物質であるといえる。そして、このルテニウム化合物は、通常のCVDプロセスへ適用することで、下地基板の清浄度を考慮しつつ、良好なルテニウム薄膜を製造することができる。そこで、請求項2記載の発明は、このルテニウム化合物を気化して基板上に輸送し、該基板を加熱することにより、該ルテニウム化合物を分解してルテニウムを積層させるルテニウム及びルテニウム化合物薄膜の化学気相蒸着方法とした。

【0028】そして、この基板温度については、請求項3記載のように、100℃～800℃としてルテニウム化合物を分解させるのが好ましい。本発明に係るルテニウム化合物は、100℃程度の比較的低温で分解反応が生じるが、反応温度が低い場合、原料となる有機化合物から薄膜中に混入する炭素が残留し薄膜の比抵抗を低下させることとなるからである。そして、残留炭素の存在を考慮するならば、300℃～500℃の範囲が特に好ましい。

【0029】この原料ガスの加熱方法としては、CVD装置の型式により異なるが、コールドウオール型CVD装置では、基板のみをヒーター加熱するか、反応器を高周波コイルで巻回し基板を載置するサセプタを誘導加熱することで基板を加熱することで基板周辺で原料ガスの分解反応を生じさせることとしている。一方、ホットウオール型CVD装置では、反応器をヒータ加熱して反応器全体を加熱する。本発明においてはいずれの型式のCVD装置にも適用可能であり、その加熱方法は限定されることはないが、本発明に適用されるルテニウム化合物は分解温度が比較的低温であることから、ホットウオール型装置を使用する場合、反応器内壁にまでルテニウムが析出し原料の無駄となる。従って、コールドウオール型装置により基板のみを加熱するようにし、その温度を制御して原料ガスを加熱するのがより好ましいといえる。

【0030】また、本発明で適用されるルテニウム化合物の特徴として、酸素の存在がなくとも分解可能であることから、ルテニウム薄膜を製造する際は、請求項4記載のように、不活性ガス中で気化したルテニウム化合物を加熱分解するのが好ましい。ここでの不活性ガスとしてはアルゴンが一般に使用され、キャリアガスとして導入される。

【0031】尚、以上のCVD工程においては、反応器内を減圧雰囲気とするのが好ましい。反応機内を減圧することで膜厚分布の均一性、ステップカバリッジ(段差被覆能)を良好なものとして行うことができるからである。この反応器内の圧力の好ましい範囲としては、250～1000Paである。

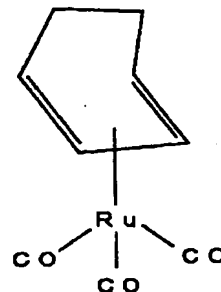
【0032】また、本発明に係るルテニウム化合物を用いた薄膜形成法により製造されたルテニウム及びルテニウム化合物薄膜は、形成後再加熱して熱処理をすることにより残留炭素を更に減少させ、比抵抗を低減することができる。製造された薄膜中には極微量ではあるがルテニウム化合物が混入することがあるが、本発明に係るルテニウム化合物はいずれも加熱のみで分解可能であるため、このように熱処理を行なうことで混入したルテニウム化合物を分解させ薄膜のルテニウム純度が更に向上することとなるからである。この熱処理の温度は100℃～800℃とするのが好ましく、また、アルゴン等の不活性ガス中で行なうのが好ましい。尚、このような熱処理による薄膜の比抵抗値の低下現象は、ルテノセン等の他のルテニウム化合物により製造されたルテニウム及びルテニウム化合物薄膜ではみられない。これら他のルテニウム化合物は、単なる加熱では分解することはないため、これらのルテニウム化合物が混入した薄膜中を熱処理しても薄膜中の化合物の分解は生じないからである。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態を図面と共に説明する。ここでは、化8の一般構造式で示されるトリカルボニル(1, 3-シクロヘキサジエニル)ルテニウムを製造し、その分解特性を検討した後、このトリカルボニル(1, 3-シクロヘキサジエニル)ルテニウムを用いてルテニウム薄膜を製造して、その性状を検討した。

【0034】

【化8】



【0035】第1実施形態<トリカルボニル(1, 3-

シクロヘキサジエニル) ルテニウムの製造>: ドデカカルボニルトリルルテニウム ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 14.52 g に 1, 3-シクロヘキサジエン 30.9 g とベンゼン 730 mL を加え、この混合溶液を窒素雰囲気中で 42 時間還流して反応させた。反応後、ベンゼン及び未反応の 1, 3-シクロヘキサジエンを減圧留去し、更に 53.2 Pa、75℃ で減圧蒸留したところ、トリカルボニル (1, 3-シクロヘキサジエニル) ルテニウムが 16.02 g 得られた。このときの収率は 87.3% であった。

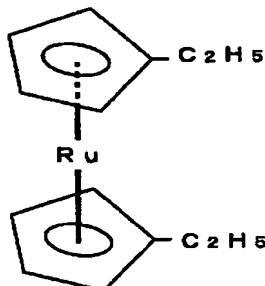
【0036】<トリカルボニル (1, 3-シクロヘキサジエニル) ルテニウムの分解特性の検討>: このようにして製造したトリカルボニル (1, 3-シクロヘキサジエニル) ルテニウムについて、不活性ガス中での分解特性を検討した。この検討は熱質量-示差熱分析 (TG-DTA 法) により行ない、示差熱曲線 (DTA 曲線) の測定により行った。DTA 曲線の測定は、最終加熱温度を 500℃ とし、加熱開始から 500℃ までの所定時間におけるトリカルボニル (1, 3-シクロヘキサジエニル) ルテニウムの質量変化を追跡すると共に、発生する熱流束を測定した。また、測定条件としては、200 mL/min のアルゴン気流中、昇温速度 10℃/min で行なった。

【0037】図 1 は、本実施形態で製造したトリカルボニル (1, 3-シクロヘキサジエニル) ルテニウムの TG-DTA 曲線を示す。この図から、トリカルボニル (1, 3-シクロヘキサジエニル) ルテニウムは、その質量曲線 (図 1 中の TG 曲線) より、50℃ 付近から気化し始め、163.5℃ でその約 91% が気化している。そして、その後 169.6℃ 以降で分解反応に起因する発熱曲線が観察された。従って、本実施形態で製造したトリカルボニル (1, 3-シクロヘキサジエニル) ルテニウムはアルゴンガス中でも加熱するだけで分解可能であることが確認された。

【0038】比較例 1: 本実施形態で製造したトリカルボニル (1, 3-シクロヘキサジエニル) ルテニウムに対する比較例として、まず、化 9 で示される、ルテノセンの誘導体であるビス (エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムについてその特性を調査した。

【0039】

【化 9】



【0040】真空置換しアルゴン雰囲気としたフラスコ

中にエタノール 200 mL を入れ、これに塩化ルテニウム 3 水和物 25.0 g を溶解させ 30℃ に冷却した。そして、この溶液にエチルシクロペンタジエン 40 g を入れ、亜鉛粉 (純度 99.999%, 200 メッシュ) 9.55 g を 10 分間隔で 7 分割して添加した。反応後の液相を回収し、この液相からヘキサンにてビス (エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムを抽出した。

【0041】そして、このビス (エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムについて、第 1 実施形態と同様にアルゴンガス中における TG-DTA 曲線を測定しアルゴン中での分解の可否について調査した。このときの測定条件は第 1 実施形態と同様である。

【0042】図 2 は、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムのアルゴン中での TG-DTA 曲線を示す。この図から、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムのアルゴン中での DTA 曲線には、225.6℃ に吸熱曲線がみられるが、これは気化に起因するものである。そして、この気化の後には加熱を継続しても発熱曲線はみられなかった。この DTA 曲線の測定結果から、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムは、アルゴン中ではいくら加熱しても分解することがないことが確認された。

【0043】次に、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムについて、空気中での TG-DTA 曲線を測定した。測定条件は同様である。

【0044】図 3 は、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムの空気中での TG-DTA 曲線を示す。この図から、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムの DTA 曲線には、206.2℃ で気化に起因する吸熱曲線がみられた後、283.7℃ で分解反応に起因する発熱曲線が確認された。この結果、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムは、空気中 (酸素の存在下) では分解し得るが、アルゴンのような不活性ガス中では分解することができず、この化合物を適用した CVD プロセスには反応ガスとして酸素が必要となることが確認された。

【0045】第 2 実施形態<ルテニウム薄膜の製造>: 次に、第 1 実施形態で製造したトリカルボニル (1, 3-シクロヘキサジエニル) ルテニウムを用いて CVD 法によりルテニウム薄膜を製造した。CVD 法により薄膜形成工程は、図 4 に示す CVD 装置を用いた。この際のキャリアガスはアルゴンガスのみとし、その他の析出条件は下記の通りとした。

【0046】基板温度: 300℃

反応室圧力: 400 Pa

成膜時間: 10 分間

【0047】そして、以上の条件にて製造されルテニウム薄膜を SEM にて観察したところ、良好なモルホロジーの薄膜であることが確認された。図 5 は、この際の SEM 像を示す。また、この際得られたルテニウム薄膜の

比抵抗を測定したところ、 $80\ \mu\Omega/\text{cm}$ であった。

【0048】更に、このルテニウム薄膜をアルゴンガス中で 500°C で40分間加熱して熱処理を行ったところ、その比抵抗は $24\ \mu\Omega/\text{cm}$ にまで低下した。

【0049】比較例2：比較例1で製造したビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを用いてCVD法にてルテニウム薄膜を製造した。使用したCVD装置は第2実施形態と同じ装置を使用した。また、成膜条件は基板温度等基本的な条件は第2実施形態と同様としたが、アルゴンガス中（ $400\ \text{Pa}$ ）での蒸着とし、この化合物で本来必要とされる酸素は混合しなかった。

【0050】この際の成膜過程を観察したが、アルゴン中ではビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムの分解反応が殆ど生じないためか、成膜速度が極めて遅かった。そこで、成膜時間を1時間としたところ、ようやくルテニウム薄膜を製造することができた。しかし、この薄膜は膜厚が一定せず、薄膜電極としては使用不可能なモルホロジーであった。また、抵抗値も測定したが膜厚が不安定であるがために抵抗値も一定ではなかったが平均 $85\ \mu\Omega/\text{cm}$ であった。そして、熱処理を行っても比抵抗値の低下はみられなかった。

【0051】比較例3：ここでは、スパッタリング法によりルテニウム薄膜を製造した。ターゲットにはルテニウム板（純度：99.99%）を使用した。このときの成膜条件は以下の通りである。この結果、比抵抗 $69\ \mu\Omega/\text{cm}$ のルテニウム薄膜が製造された。

【0052】チャンバ圧力： $400\ \text{Pa}$

基板温度： 600°C

入射イオン：アルゴンイオン

析出時間：30分間

【0053】表3は、以上の第2実施形態、比較例2及び3により製造されたルテニウム薄膜の特性を比較したものである。表3から、薄膜の比抵抗を比較すると、第1実施形態と第2実施形態とはほぼ同様の値を示した。一方、比較例3（スパッタ法）の薄膜の比抵抗は、最も良好な値を示した。しかし、比較例3（スパッタ法）は、ステップカバリッジにおいて第1実施形態（CVD法）に劣ることが確認された。従って、第2実施形態により製造された薄膜が総合的観点から最も優れているといえる。

【0054】

【表3】

	原料 状態	キャリア ガス	析出温度 ／ 析出時間	比抵抗値		ステップ カバリッジ
				成膜直後	熱処理後	
第2実施形態	液体	アルゴン	$300^\circ\text{C}/10\text{min}$	$80\ \mu\Omega/\text{cm}$	$24\ \mu\Omega/\text{cm}$	良好
比較例2	液体	アルゴン	$308^\circ\text{C}/60\text{min}$	$85\ \mu\Omega/\text{cm}$ (膜厚不均一)	変化なし	やや良
比較例3	固体	なし	$600^\circ\text{C}/30\text{min}$	$69\ \mu\Omega/\text{cm}$	変化なし	不良 (段差部未蒸着)

【0055】

【発明の効果】以上説明したように本発明に係るルテニウム化合物は、酸素ガスがなくとも、不活性ガス中で 100°C 程度に加熱するだけで分解反応を生じさせることができる。また、常温、不活性ガス中では安定であることから、基板への輸送過程で分解することのない適度な安定性を有する化合物であるといえる。従って、本発明によれば、電気・電子部材の特性に悪影響を及ぼす下地基板への酸素のドーピングの問題が生じることはない。

【0056】そして、本発明に係るルテニウム化合物を適用した化学気相蒸着法によれば、良好なモルホロジー及び電気的特性を有するルテニウム薄膜及びルテニウム化合物薄膜を製造することができる。特に、この製造後の薄膜を熱処理を行うことにより薄膜の比抵抗は低下

し、より良好な特性の薄膜とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施形態で製造したトリカルボニル（1,3-シクロヘキサジエニル）ルテニウムのTG-DTA曲線を示す図。

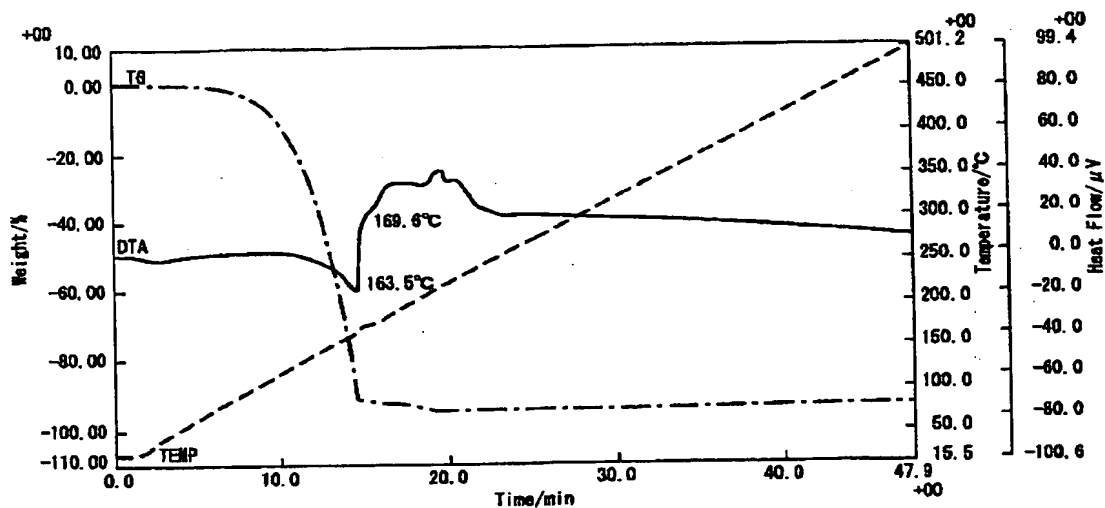
【図2】ビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムのアルゴン中でのTG-DTA曲線を示す図。

【図3】ビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムの大気中でのTG-DTA曲線を示す図。

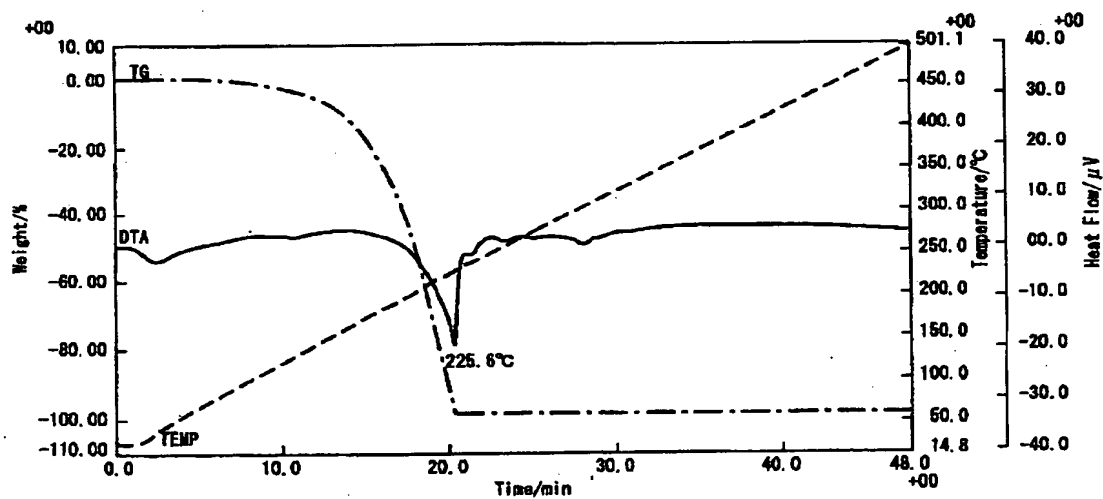
【図4】第2実施形態で使用したCVD装置の概略図。

【図5】第2実施形態で製造したトリカルボニル（1,3-シクロヘキサジエニル）ルテニウムを用いてCVD法により製造したルテニウム薄膜のSEM像を示す図。

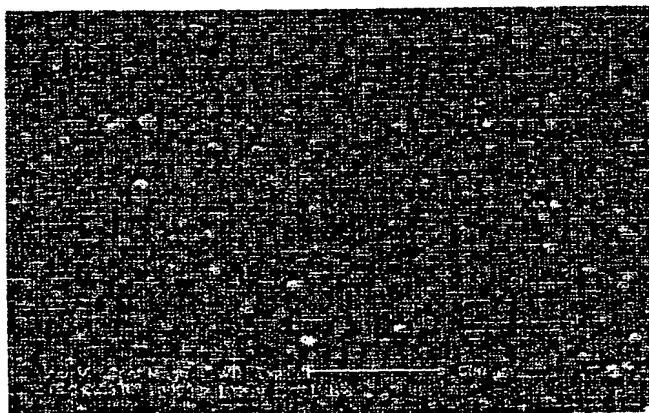
【図 1】



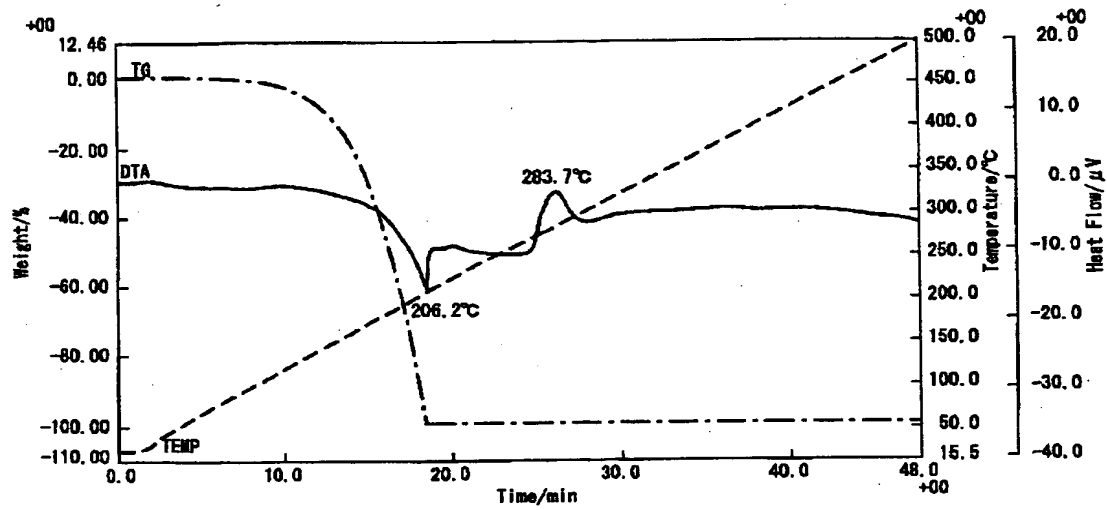
【図 2】



【図 5】



【図 4】



【図 4】

